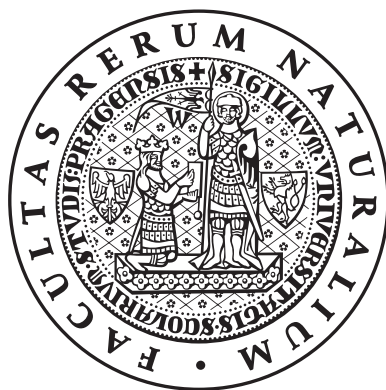


Univerzita Karlova v Praze  
Přírodovědecká fakulta

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Oleksandra Khirnova

### Počítačové modelování makromolekul

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Filip Uhlík, Ph.D.

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie v přírodních vědách

2012



Zde bych chtěla poděkovat doktoru Uhlíkovi za zajímavý námět práce a pomoc jejím vypracováváním. Rovněž bych chtěla poděkovat své rodině za podporu během studia a přípravě této práce.

Prohlašuji, že jsem tuto práci napsala samostatně a výhradně s použitím citovaných zdrojů. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Oleksandra Khirnova

**Abstrakt:** V této práci studujeme difúzi lineárních a cyklických polymerů. Provádíme simulace pomocí Brownovské dynamiky v  $\theta$ -rozpouštědle a dobrém rozpouštědle pro několik hydrodynamických modelů. Výsledky srovnáváme s několika existujícími teoriemi.

**Abstract:** In the present work we study diffusion of linear and cyclic polymers. We run simulations using Brownian dynamics in  $\theta$ -solvent and good solvent with several hydrodynamic models. Obtained results were compared with existing theories.

# Obsah

Úvod	5
<b>1 Teorie</b>	<b>6</b>
1.1 Difúze	6
1.2 Brownův pohyb	8
1.3 Polymery	10
1.3.1 Veličiny popisující konformace	10
1.3.2 Rouseho a Zimmův model	12
1.3.3 Cyklický polymer	15
<b>2 Simulace</b>	<b>17</b>
<b>3 Výsledky a diskuze</b>	<b>19</b>
3.1 Výpočet difúzního koeficientu	19
3.2 Dimer	21
3.3 Polymer	22
<b>Literatura</b>	<b>30</b>

# Úvod

Makromolekuly jsou všude kolem nás (od zjevných příkladů jako plastové lahve, pneumatiky aut, většina oblečení, přes méně zjevné jako náplň dětských plen, flokulanty pro čištění vody až po biomakromolekuly, které tvoří po vodě hlavní složku živých organismů) a tak zkoumání a pochopení jejich chování je pro nás zcela zásadní.

V případě roztoků makromolekul je nutné studovat také jejich dynamické vlastnosti a chování během toku, tedy rheologii. V této práci se budeme zabývat popisem difúze makromolekul v roztoku, kterou lze experimentálně studovat například pomocí dynamického rozptylu světla. Simulace založená na molekulové dynamice modelu zředěného roztoku polymeru by však byla velmi pomalá, protože většina výpočtu by sledovala jen časový vývoj rozpouštědla. Tento problém lze částečně obejít pomocí modelu, kde jsou stupně volnosti rozpouštědla eliminovány. Vliv rozpouštědla se však na dynamice polymeru projeví v důsledku tzv. hydrodynamické interakce. Tato efektivní interakce klesá jen pomalu s rostoucí vzdáleností (jako  $1/r$ ). Abychom simulaci alespoň částečně zrychlili, můžeme obětovat “rychlé” děje a v čase se pohybovat s krokem delším než je autokorelační čas rychlostí částic. Tento přístup používá brownovská dynamika.

V této práci budu brownovskou dynamiku (po reprodukci známých výsledků pro tuhý dimer) aplikovat na srovnání chování lineárních a cyklických polymerů v dobrém a  $\theta$ -rozpouštědle.

# Kapitola 1

## Teorie

### 1.1 Difúze

Roku 1827 pozoroval skotský biolog Robert Brown náhodný pohyb pylových zrněk ve vodě pod mikroskopem. Tento jev, pohyb mikroskopických částic v roztoku, se stal známým jako Brownův pohyb. Roku 1905 vydal Albert Einstein článek [4]. V článku popisuje pohyb mikroskopických částic v kapalině na základě kinetické teorie tekutin. Pohyb částic vysvětluje tepelným pohybem molekul kapaliny a popisuje difúzi částic kapalinou. Difúzi látek kapalinou popisují fenomenologické Fickovy zákony. První Fickův zákon udává tok molekul jednotkovou plochou za jednotku času

$$J = -D \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_t, \quad (1.1)$$

kde  $J$  je zmíněný tok látky kapalinou,  $D$  difúzní koeficient udávající míru rychlosti difúze,  $f$  hustota částic v roztoku. Druhý Fickův zákon je diferenciální rovnicí pro difúzní pohyb:

$$\left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_x = D \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)_t. \quad (1.2)$$

Řešením je rovnice pro hustotu částic

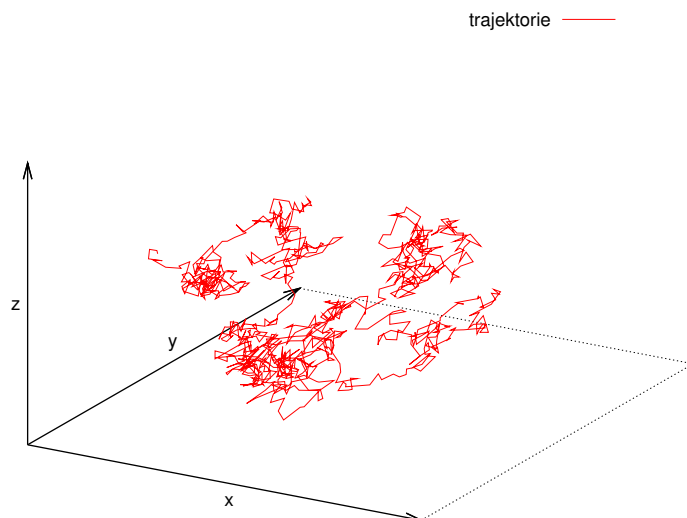
$$f(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (1.3)$$

Pohyb částice je náhodný, pro střední hodnotu kvadrátu náhodné veličiny  $X$  platí vztah

$$\langle X^2 \rangle = \int X^2 f(X) dX. \quad (1.4)$$

Pro střední kvadratické posunutí  $\Delta x$  částice lze psát:

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 f(x, t) dx = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx = \\ &= 2Dt. \end{aligned} \quad (1.5)$$



Obrázek 1.1: Trajektorie náhodného pohybu ve 3D prostoru.

Označím  $\vec{r} = \{x, y, z\}$  polohový vektor částice, pak pro pohyb částice ve 3-rozměrném prostoru nabývá rovnice (1.5) tvaru

$$\langle |\vec{r}(t + \tau) - \vec{r}(t)|^2 \rangle = 6D\tau. \quad (1.6)$$

Pro ilustraci jsem vygenerovala trajektorii difúze pomocí jednoduchého programu a znázornila ji na obrázku (1.1), osy jsou bezrozměrné.

Při pohybu částice kapalinou na ni působí odpor prostředí. Odpor kapalného prostředí lze charakterizovat brzdou frikční silou

$$\vec{F} = -\zeta\vec{v}. \quad (1.7)$$

Koeficient úměrnosti mezi touto silou a rychlostí částice  $\vec{v}$  se označuje frikční koeficient neboli koeficient tření  $\zeta$ . Frikční koeficient pro kulově symetrickou částici je podle Stokesova zákona

$$\zeta = 6\pi\eta a, \quad (1.8)$$

kde  $\eta$  je viskozita rozpouštědla,  $a$  je poloměr částice. Vztah mezi frikčním a difúzním koeficientem je vyjádřen Einsteinovým vztahem

$$D = \frac{k_B T}{\zeta}. \quad (1.9)$$

Difúzní koeficient kulově symetrické částice o poloměru  $a$  v roztoku o teplotě  $T$  lze pak popsat Stokesovým-Einsteinovým vztahem

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}. \quad (1.10)$$



Ze vztahu (1.10) lze změřením difúzního koeficientu kulově symetrické částice spočítat její poloměr. Pro částice, které nejsou kulově symetrické nebo mají neznámý tvar se takto vypočtený poloměr označuje jako hydrodynamický poloměr. Například hydrodynamický poloměr  $R_h$  polymeru je potom poloměr, který by měla kulově symetrická částice se stejným difúzním koeficientem jako koule o poloměru.

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}. \quad (1.11)$$

## 1.2 Brownův pohyb

### Langevinův model

Roku 1908 představil Langevin přesnější popis Brownova pohybu na základě Newtonových pohybových rovnic [9]. Pro jednorozměrný pohyb Brownovy částice o hmotnosti  $m$  je lze Newtonovou pohybovou rovnicí psát následovně [10]

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} = -\zeta \frac{dx(t)}{dt} + F(t). \quad (1.12)$$

Langevin učinil předpoklad, že kapalina působí na částici náhodnou silou  $F(t)$  nezávislou na posunutí  $x$ , která se mění velmi rychle v porovnání se změnou  $x$  a rpo její střední hodnotu platí

$$\langle F(t) \rangle = 0. \quad (1.13)$$

Podle (1.8) je frikční síla

$$\zeta \frac{dx}{dt} = 6\pi\eta R \frac{dx}{dt}. \quad (1.14)$$

Autokorelační funkce

$$\langle F(t)F(t+\tau) \rangle = 2\zeta kT \delta(t-\tau), \quad (1.15)$$

kde  $\delta(t-\tau)$  je Diracova delta funkce. Langevinova rovnice (1.12) byla prvním příkladem stochastické diferenciální rovnice, protože síla  $F(t)$  je stochastickým, tedy náhodným, procesem, jehož časový vývoj je nepředvídatelný, ale dá se popsat nějakou pravděpodobnostní distribuční funkcí. Pro soustavu  $N$  Brownových částic pohybujících se v trojrozměrném prostoru popsaných polohovými vektory  $\vec{r}_i = \{r_x, r_y, r_z\}$  se dají Langevinovy rovnice napsat následujícím způsobem [1]:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = - \sum_j \zeta_{ij} \frac{d\vec{r}_j}{dt} + F_i + \sum_i \alpha_{ij} f_j, \quad (1.16)$$

kde  $\sum_j \zeta_{ij} v_j$  je frikční síla působící na  $i$ -tou částici,  $\sum_i \alpha_{ij} f_j$  je náhodná síla, kterou okolní kapalina působí na částici. Pro koeficienty  $\alpha_{ij}$  a frikční tenzor platí vztah:

$$\zeta_{ij} = \frac{1}{kT} \sum_l \alpha_{il} \alpha_{jl}. \quad (1.17)$$

$f_i$  je veličina popsaná Gaussovým rozdělením a platí pro ní (1.13) a podle (1.15)

$$\langle f(t)f(\tau) \rangle = 2\delta_{ij}\delta(t - \tau), \quad (1.18)$$

kde  $\delta_{ij}$  je Kroneckerovo delta.  $F_i$  je jakákoliv vnější síla působící na  $i$ -tou částici. Konečným cílem je získat trajektorie částic, proto je třeba z rovnice (1.16) získat vztah pro polohu částice v závislosti na čase. To je možné učinit za předpokladu, že rozdělení hybnosti dosáhne rovnovážného stavu řádově rychleji, než rozdělení poloh Brownových částic. Řešením je pak dle [1]:

$$\langle \Delta \vec{r}_i \rangle = \sum_j \left( \frac{\partial D_{ij}^0}{\partial r_j} + \frac{D_{ij}^0}{kT} F_j^0 \right) t, \quad (1.19)$$

kde horní index 0 značí hodnoty veličin na počátku časového kroku,  $D_{ij}$  jsou složky difúzního tensoru.

### Fokker-Planckovy rovnice

Systém  $N$  Brownových částic pohybujících se ve viskozní kapalině lze rovněž popsat pomocí Fokker-Planckových rovnic. Fokker-Planckovy rovnice jsou diferenciální rovnice popisující časový vývoj distribuční funkce  $W(t, r)$   $N$ -částicového fázového prostoru, což znamená časovou závislost rozložení hybností a poloh částic. [1]

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \sum_i \left( m_i^{-1} p_i \frac{\partial W}{\partial r_i} + F_i \frac{\partial W}{\partial p_i} \right) = \sum_i \sum_j \frac{\partial}{\partial p_i} \zeta_{ij} \left( m_j^{-1} p_j W + kT \frac{\partial W}{\partial p_j} \right), \quad (1.20)$$

kde  $i$  a  $j$  běží přes všechny částice,  $F_i$  jsou mezičásticové a vnější síly působící ve směru  $i$ ,  $m_i$  je hmotnost  $i$ -té částice,  $r_i$  a  $p_i$  jsou složky polohového vektoru a vektoru hybnosti  $i$ -té částice,  $\zeta_{ij}$  jsou složky frikčního tensoru,  $T$  je termodynamická teplota,  $k$  Boltzmannova konstanta. Bylo odvozeno [1], že pokud hybnosti částic dosáhnou svého rovnovážného rozdělení mnohem rychleji, než jejich polohy, platí pro  $W$  následující vztah:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \sum_i \sum_j \frac{\partial}{\partial r_i} D_{ij} \left( \frac{\partial W}{\partial r_j} - \frac{1}{kT} F_j W \right), \quad (1.21)$$

kde  $D_{ij} = D_{ji}$  jsou složky symetrického difúzního tensoru. Mezi difúzním a frikčním tensorem platí vztah:

$$\sum_j \zeta_{ij} D_{jl} = \sum_j D_{ij} \zeta_{jl} = kT \delta_{il}. \quad (1.22)$$

Pro střední posunutí částice za časový interval  $\Delta t$  pak platí:

$$\langle \Delta \vec{r}_i(\Delta t) \rangle = \sum_j \left( \frac{\partial D_{ij}}{\partial r_j} + \frac{D_{ij}}{kT} F_j \right) \Delta t, \quad (1.23)$$

což je ve shodě s rovnicí (1.19).

## 1.3 Polymery

V této práci se budou simulovat polymery, proto je účelné zavést obecné pojmy a výsledky, které se použijí v diskuzi.

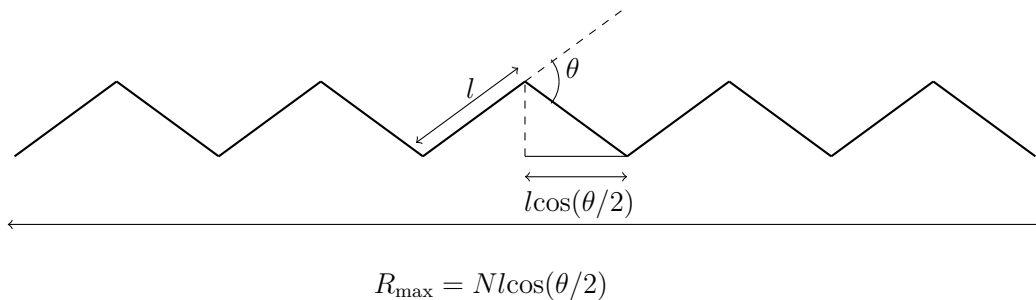
### 1.3.1 Veličiny popisující konformace

Některé vlastnosti flexibilních polymerů nezávisí na jejich chemickém složení, proto je možné z chemického hlediska odlišné polymery popsat obecnými modely. Ideální řetězec je tvořen vzájemně spojenými segmenty nebo jednotkami o konstantní délce, kdy segment je tvořen určitým počtem po sobě následujících monomerů. Segmenty se popisují pomocí vazebných vektorů  $\{\vec{r}_i\} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ , úhel  $\theta$  je doplňkovým úhlem k vazebnému úhlu mezi sousedními segmenty. Vlastnosti ideálního řetězce lze popsat některými následujícími veličinami.

Obrysová délka řetězce o  $N$  segmentech je délka nataženého řetězce

$$R_{\max} = Nl \cos \frac{\theta}{2}, \quad (1.24)$$

kde  $\theta$  je doplňkový úhel mezi sousedními vazbami,  $l$  je délka segmentu. Vektor vzdálenosti



Obrázek 1.2: *Ideální řetězec. Vzdálenost mezi segmenty se značí  $l$ .  $R_{\max}$  je délka nataženého řetězce. Doplňkovým úhlem k vazebnému úhlu je úhel  $\theta$ .*

konců

$$\vec{R}_n = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i, \quad (1.25)$$

všechny směry  $\vec{r}_i$  jsou stejně pravděpodobné, proto střední hodnota  $\vec{R}_n$  přes všechny možné stavy systému

$$\langle \vec{R}_n \rangle = \vec{0}. \quad (1.26)$$

Velikost řetězce lze charakterizovat pomocí průměrné kvadratické vzdálenosti konců  $\langle R_n^2 \rangle$

$$\begin{aligned}
 R_n^2 &= \vec{R}_n \cdot \vec{R}_n = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \sum_{j=1}^N \vec{r}_j, \text{ kde } \forall i, j \quad |\vec{r}_i| = |\vec{r}_j| = l, \text{ tedy} \\
 R_n^2 &= Nl^2 + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j, \text{ potom} \\
 \langle R_n^2 \rangle &= Nl^2 + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle.
 \end{aligned} \tag{1.27}$$

Gyrační poloměr dovoluje charakterizovat velikost poloměru nezávisle na jeho tvaru, je to poloměr jaký by měla koule odpovídající polymeru s veškerou hmotností soustředěnou ve vzdálenosti právě  $R_g$  od středu

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\vec{r}_i - \vec{R}_T|^2, \tag{1.28}$$

kde  $\vec{r}_T$  je polohový vektor těžiště polymeru definovaný jako

$$\vec{R}_T = \frac{\sum_{j=1}^N m_j \vec{r}_j}{\sum_{j=1}^N m_j}. \tag{1.29}$$

Pokud předpokládáme, že monomery jsou stejné, tedy mají stejnou hmotnost

$$\vec{R}_T = \frac{\sum_{j=1}^N m_j \vec{r}_j}{\sum_{j=1}^N m_j} = \frac{m \sum_{j=1}^N \vec{r}_j}{mN} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \vec{r}_j \tag{1.30}$$

střední hodnota gyračního poloměru je potom

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle |\vec{r}_i - \vec{R}_T|^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2 \rangle. \tag{1.31}$$

### Volně skloubený řetězec

Nejjednodušším modelem idealizovaného polymeru je volně skloubený řetězec nebo také Kuhnův model. Model je složen z  $N$  segmentů o konstantní Kuhnově délce  $l$ . Konturová délka Kuhnova řetězce je

$$R_{\max} = Nl. \tag{1.32}$$

Počtu segmentů  $N$  se rovněž říká polymerizační stupeň. Vazebný úhel mezi segmenty je libolný, všechny konformace řetězce jsou proto stejně pravděpodobné. Poněvadž úhel mezi vektory  $\vec{r}_i$  a  $\vec{r}_j$  může se stejnou pravděpodobností nabývat jakékoli hodnoty, je střední hodnota  $\langle \cos\theta \rangle$  pro  $i \neq j$  rovna 0, tedy

$$\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = l^2 \langle \cos\theta_{ij} \rangle = 0, \tag{1.33}$$

průměrná vzdálenost konců je pak podle (1.27)

$$\langle R_n^2 \rangle = Nl^2 + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = Nl^2 \quad (1.34)$$

a

$$\sqrt{\langle R^2 \rangle} = lN^{1/2}. \quad (1.35)$$

### 1.3.2 Rouseho a Zimmův model

#### Vyloučený objem segmentu

Doposud se uvažovaly jen interakce mezi sousedními segmenty, ale ve zředěném roztoku polymeru existují i interakce mezi segmenty, které jsou vzájemně daleko v řetězci ale blízko v prostoru. Jedná se především o sterické efekty, van der Waalsovy síly a další specifické interakce. Těmto interakcím se říká interakce dalekého dosahu a jejich charakteristikou je vyloučený objem segmentu definovaný vztahem

$$\beta = \int_V (1 - \exp[-U(r)/(k_B T)]) dV, \quad (1.36)$$

kde  $\exp[-U(r)/(k_B T)]$  je pravděpodobnost nalezení dvou segmentů vzájemně vzdálených  $r$ . Když mezi segmenty převládá vzájemně přitažlivé interakce, je polymer ve sbaleném stavu,  $\beta$  je záporné a rozměry polymeru jsou menší než u odpovídajícího ideálního řetězce. Rozpouštědlo, ve kterém toto nastává se označuje jako špatné rozpouštědlo. Je-li  $\beta = 0$  znamená to, že se navzájem vyrušily přitažlivé a odpudivé interakce mezi vzdálenými segmenty a polymerní řetězec je ve stavu  $\theta$  ve kterém se chová skoro ideálně, tedy všechny konformace jsou stejně pravděpodobné. Teplota, při které tento stav nastává se označuje  $\theta$ -teplota a rozpouštědlo ve kterém je polymer v  $\theta$ -stavu je pak  $\theta$ -rozpouštědlo. Velikosti klubka  $\langle R^2 \rangle$  nebo  $R_0$  v tomto stavu se označují jako neporušené rozměry a odpovídají hodnotám ideálního řetězce. Naopak, převládají-li mezi segmenty odpudivé interakce jsou pravděpodobnější rozvinuté konformace je  $\beta > 0$ , rozměry klubka jsou větší než u ideálního případu a jedná se o dobré rozpouštědlo.

#### Rouseův model

Rouseův model popiňuje chování polymeru v jeho zředěném roztoku pomocí Langevinových rovnic, zanedbává vyloučený objem polymeru a hydrodynamické interakce polymeru s rozpouštědlem. Rouseův řetězec je tvořen  $N$  kuličkami spojenými harmonickými pružinkami o průměrné délce  $l$ . Interagují jen navzájem sousedící kuličky podél vazeb. Tím Rouseův model popisuje základní vlastnosti modelů polymerů s pouze vzájemně interagujícími jednotkami. Popisují-li se jednotlivé segmenty polohovými vektory  $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \{\vec{r}_N\}$ , podle obrázku (1.3), je možné Langevinovu rovnici (1.12) psát jako [7]

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{r}_n(t) = \sum_m D_{nm} \left( \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_m} + f_m(t) \right) + \frac{1}{2} k_B T \sum_m \frac{\partial}{\partial \vec{r}_m} D_{nm}, \quad (1.37)$$

kde  $D_{nm}$  jsou složky difúzního tenzoru definované vztahem

$$D_{nm} = \frac{\hat{I}}{\zeta} \delta_{nm}, \quad (1.38)$$

$\hat{I}$  je jednotkový tenzor. Veličina  $U$  je potenciál mezi dvěma sousedními segmenty definovaný jako

$$U = \frac{k}{2} \sum_{n=2}^N (\vec{r}_n - \vec{r}_{n-1})^2, \quad (1.39)$$

kde

$$k = \frac{3k_B T}{b^2}, \quad (1.40)$$

$b$  je délka vazby. Každé jednotce, tvořící řetězec, je možné přiřadit vlastní nezávislý frikční koeficient, celkový frikční koeficient je pak sumou příspěvků jednotlivých monomerů.

$$\zeta_R = N\zeta. \quad (1.41)$$

Difúzní koeficient je podle Einsteinova vztahu (1.9)

$$D_R = \frac{k_B T}{\zeta_R} = \frac{k_B T}{N\zeta}. \quad (1.42)$$

Aby bylo vidět, v jakých časových měřítcích se odehrává difúze, je užitečné zavést čas, za který se změní poloha polymeru o vzdálenost shodnou s jeho velikostí  $R$

$$\tau \approx \frac{R^2}{D} \approx \frac{R^2 \zeta}{kT}. \quad (1.43)$$

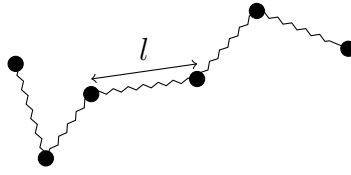
Pro Rouseův model je tento čas označován jako Rouseův čas a platí pro něj

$$\tau_R \approx \frac{R^2}{D_R} \approx \frac{\zeta}{kT} N R^2. \quad (1.44)$$

Protože je počet jednotek  $N$  přímo úměrný molekulové hmotnosti  $M$ , je  $D_R \sim M^{-1}$ , je ale experimentálně zjištěno, že  $D_R \sim M^{-1/2}$ . Chyba vzniká v důsledku zanedbání hydrodynamických interakcí mezi monomery a rozpouštědlem, které jsou ve zředěném roztoku poměrně silné. Z těchto důvodů není Rouseův model pro popis zředěných roztoků polymerů vhodný.

### Zimmův model

Lepším popisem chování zředěného roztoku polymeru je Zimmův model, který už zahrnuje hydrodynamické interakce. Hydrodynamická interakce je síla, která vzniká pohybem částice a kterou pohybuje se částice působí na molekuly rozpouštědla a tím táhne okolní molekuly rozpouštědlave směru svého pohybu. V případě zředěného roztoku polymeru



Obrázek 1.3: Rouseův model polymeru: kuličky navzájem spojené pružinkami o délce  $l$ .

takto spolu navzájem interagují i monomerní jednotky. Difúzní tensor tedy již není diagonální a je popsán následujícími vztahy [7]

$$D_{nn} = \frac{\hat{I}}{\zeta}, \quad (1.45a)$$

$$D_{nm} = \frac{1}{8\pi\eta|\vec{r}_{nm}|} \left[ \vec{r}_{nm}\vec{r}_{nm} + \hat{I} \right] \text{ pro } n \neq m, \quad (1.45b)$$

kde  $\vec{r}_{nm}$  je jednotkový vektor ve směru vektoru  $\vec{r}_n - \vec{r}_m$ . Protože

$$\frac{\partial}{\partial \vec{r}_m} D_{nm} = 0, \quad (1.46)$$

lze Langevinovu rovnici 1.37 psát jako

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{r}_n = \sum_m D_{nm} \left( -\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_m} + f_m(t) \right). \quad (1.47)$$

Pro  $\theta$ -podmínky pak

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{r}_n = \sum_m D_{nm} \left( k \frac{\partial^2}{\partial m^2} \vec{r}_m + f_m(t) \right). \quad (1.48)$$

Je-li velikost polymerního klubka

$$\sqrt{\langle R^2 \rangle} = \sqrt{N}l = R_0, \quad (1.49)$$

je jeho frikční koeficient podle Stokesova zákona

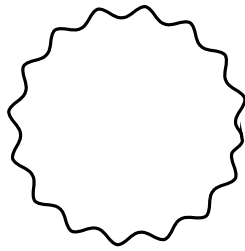
$$\zeta_Z \approx \eta_s R_0 \quad (1.50)$$

a podle Einsteinova vztahu

$$D_Z = \frac{k_B T}{\zeta_Z} \approx \frac{k_B T}{\eta_s R_0} \approx \frac{k_B T}{\eta_s \sqrt{N}l}. \quad (1.51)$$

Zimmův čas, tedy doba, za kterou polymer difunduje vzdálenost odpovídající své velikosti je

$$\tau_Z \approx \frac{R^2}{D_Z} \approx \frac{\eta_s}{kT} R^3. \quad (1.52)$$

Obrázek 1.4: *Cyklický polymer.*

Protože ve zředěných roztocích působí na polymer menší odpor prostředí, tedy frikce, je Zimmův čas kratší než Rousův a polymer se pohybuje rychleji. Z toho plyne, že  $D_Z \sim M^{-1/2}$  což odpovídá experimentálním výsledkům a Zimmův model je tedy vhodným modelem pro popis chování polymeru ve zředěném roztoku.

Mluvíme-li o dobrém rozpouštědle, je třeba zahrnout vyloučený objem pomocí potenciálu [7]

$$U_1 = \frac{1}{2} \beta k_B T \sum_{n,m} \delta(\vec{r}_n - \vec{r}_m). \quad (1.53)$$

Výsledný difúzní koeficient je podle [7] dán vztahem

$$D_Z \approx \frac{k_B T}{\sqrt{6} \eta_s N \nu l}, \quad (1.54)$$

$\nu$  je univerzální koeficient, který v podmínkách dobrého rozpouštědla pomáhá charakterizovat velikost řetězce. Pro ideální řetězce je roven 1/2, pro reálný případ se blíží hodnotě 3/5. Podle Floryho teorie [12]

$$\nu = \frac{3}{d+2}, \quad (1.55)$$

kde  $d$  značí dimenzi prostoru.

### 1.3.3 Cyklický polymer

Zajímavým typem polymerů jsou cyklické. Bylo jich připraveno velké spektrum, v živých soustavách má například DNA cyklickou formu, existují cyklické bílkoviny a další cyklické biopolymery. Při studiu jejich difúze je zajímavé porovnat ji s difúzi stejně velkého lineárního polymeru za stejných podmínek. Podle [16] je hydrodynamický poloměr lineárního polymeru v  $\theta$ -rozpouštědle

$$R_{h_l} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi N}{6}} l, \quad (1.56)$$

hydrodynamický poloměr cyklického polymeru v  $\theta$ -rozpouštědle je pak

$$R_{h_c} = \frac{1}{\sqrt{6\pi}} \sqrt{N} l. \quad (1.57)$$



Ze Stokesova-Einsteinova vztahu (1.10) je pak difúzní koeficient lineárního polymeru

$$D_l = \frac{8}{3\pi} \frac{1}{6\pi} \frac{k_B T}{\eta \sqrt{Nl}}. \quad (1.58)$$

analogicky pro difúzní koeficient cyklického polymeru platí vztah

$$D_c = \frac{1}{6\pi} \frac{k_B T}{\eta \sqrt{Nl}}. \quad (1.59)$$

Poměr difúzních koeficientů cyklického a lineárního polymerů v  $\theta$ -rozpouštědle je potom

$$\frac{D_c}{D_l} = \frac{3\pi}{8} \approx 1,178, \quad (1.60)$$

z čehož plyne, že cyklický polymer o stejném stupni polymerizace za podmínek  $\theta$ -rozpouštědla difunduje rychleji než lineární. Tento poměr lze přibližně spočítat i pro podmínky dobrého rozpouštědla, kde se projevuje vliv vyloučeného objemu a je třeba zahrnout vliv hydrodynamických interakcí na dlouhé vzdálenosti. V dobrém rozpouštědle je podle [16] hydrodynamický poloměr lineárního polymeru

$$R_{hl} = \sqrt{\frac{\pi}{6}} \frac{(1-\nu)(2-\nu)}{2} N^\nu l \quad (1.61)$$

z čehož

$$D_l = \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \frac{k_B T}{\pi \eta N^\nu l} \frac{1}{(1-\nu)(2-\nu)}. \quad (1.62)$$

Pro výpočet hydrodynamického poloměru pro cyklický polymer v dobrém rozpouštědle existuje více aproximací, podle modelu Bensafi-Benmouna [16] ho lze spočítat jako

$$R_{hc} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{6}} \frac{N^\nu l}{\int_0^1 \frac{(1-x)^{1-\nu}}{x^\nu} dx}, \quad (1.63)$$

a pak je

$$D_c = \frac{k_B T}{\pi \eta N^\nu l} \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \int_0^1 \frac{(1-x)(1-\nu)}{x^\nu} dx. \quad (1.64)$$

Jejich poměr je tedy

$$\frac{D_c}{D_l} = (1-\nu)(2-\nu) \int_0^1 \frac{(1-x)^{1-\nu}}{x^\nu} dx. \quad (1.65)$$

Pro dobré rozpouštědlo byla dle [17] hodnota  $\nu$  spočítána na  $\nu = 0.5877$ , dosadí-li se tato hodnota do rovnice (1.65) a numericky se integruje pomocí programu Maple [19], je poměr vyčíslen jako

$$\frac{D_c}{D_l} = 1,1835. \quad (1.66)$$

# Kapitola 2

## Simulace

Cílem simulace je získat trajektorii Brownova pohybu při pohybu částice rozpouštědlem. Na začátku, v  $\Delta t = 0$  je částice umístěna do počátečních souřadnic a pohybuje se v souladu s rovnicí (1.21) pro distribuční funkci  $W(\vec{r}, t)$ . Pro výpočet posunutí je použita rovnice vyplývající ze vztahu (1.19)

$$r_i = r_i^0 + \sum_j \frac{\partial D_{ij}^0}{\partial r_j} \Delta t + \sum_j \frac{D_{ij}^0 F_{ij}^0}{kT} \Delta t + R_i(\Delta t), \quad (2.1)$$

kde horní index 0 značí hodnotu veličiny před časovým krokem  $D_{ij}$  jsou složky difúzního tenzoru,  $F_j$  složky síly,  $\Delta t$  je časový krok,  $R_i$  je náhodné normálně rozdělené posunutí, jehož střední hodnota je 0.  $R$  je možné spočítat jako vážený součet normálních náhodných posunutí:

$$R_i(\Delta t) = \sum_j \sigma_{ij} x_j, \quad (2.2)$$

$\sigma_{ij}$  jsou váhové faktory, náhodná posunutí  $x_j$  mají vlastnosti:

$$\begin{aligned} \langle x_i \rangle &= 0 \\ \langle x_i x_j \rangle &= 2\delta_{ij} \Delta t. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Jsou-li  $x_j$  normálně rozdělené, pak platí

$$E(\vec{R} \cdot \vec{R}^T) = \text{cov}(\vec{R}, R) = E(\sigma \vec{x} \vec{x}^T \sigma^T) = \sigma E(\vec{x} \vec{x}^T) \sigma^T = \sigma \sigma^T = B. \quad (2.4)$$

Tedy mají-li mít posunutí  $\vec{R}$  kovarianci  $B$ , je možné tohoto docílit rozkladem  $B = \sigma \sigma^T$ . Je-li  $B$  symetrická pozitivně definitní matice, je možné ji rozložit na dolní a k ní transponovanou horní trojúhelníkovou matici pomocí Choleského rozkladu.

Důležité je správně zvolit časový krok  $\Delta t$ , musí být dostatečně krátký, aby síla a gradient difúzního tenzoru byly konstantní a zároveň dostatečně dlouhé, aby splňovaly podmínku  $\Delta t \ll m_i D_{ii}^0 / kT$  podle [1]. Pomocí difúzního tenzoru se aproximují hydrodynamické interakce Brownových částic s rozpouštědlem. Oseenův tensor je dle [1] definován jako

$$D_{ij} = \frac{kT}{6\pi\eta a} \delta_{ij} \quad (2.5)$$

pro  $ij$  na stejné částici, kde  $a$  je poloměr částice,

$$D_{ij} = \frac{kT}{8\pi\eta|r_{ij}|} \left( \hat{I} + \frac{\vec{r}_{ij} \otimes \vec{r}_{ij}}{|r_{ij}|^2} \right) \quad (2.6)$$

pro  $ij$  na různých částicích,  $\vec{r}_{ij}$  je vektor mířící od středu  $i$ -té ke středu  $j$ -té částice a  $|r_{ij}|$  je jeho velikost, tedy vzdálenost středů dvou sousedních částic.  $\eta$  je viskozita rozpouštědla,  $\delta_{ij}$  Kroneckerovo delta,  $\hat{I}$  jednotkový tensor. Rotne-Prager-Yamakawův tensor je definován pomocí následujících vztahů

$$D_{ij} = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \delta_{ij} \quad (2.7)$$

pro  $ij$  na stejné částici a

$$D_{ij} = \frac{k_B T}{8\pi\eta|r_{ij}|} \left[ \left( \hat{I} + \vec{r}_{ij} \otimes \vec{r}_{ij} \right) + \frac{2a^2}{3|r_{ij}|^2} \left( \hat{I} - 3\vec{r}_{ij} \otimes \vec{r}_{ij} \right) \right] \quad (2.8)$$

pro  $ij$  na různých částicích a  $|r_{ij}| < 2a$ , pro  $|r_{ij}| > 2a$  pak platí

$$D_{ij} = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \left[ \left( 1 - \frac{9}{32} \frac{|r_{ij}|}{a} \right) \hat{I} + \frac{3}{32} \frac{|r_{ij}|}{a} \vec{r}_{ij} \otimes \vec{r}_{ij} \right] \quad (2.9)$$

Rotne-Prager-Yamakawův tensor je na rozdíl od Oseenova pozitivně definitní pro všechny konfigurace molekuly a lze jej proto využít k simulaci polymerů, Oseenův tensor využíváme pouze k simulaci tuhého dimeru. Protože oba Oseenův i Rotne-Prager-Yamakawův tensor mají vlastnost

$$\sum_j \frac{\partial D_{ij}}{\partial r_j} = 0, \quad (2.10)$$

zjednoduší se rovnice (2.1) na

$$r_i = r_i^0 + \sum_j \frac{D_{ij}^0 F_{ij}^0}{kT} \Delta t + R_i(\Delta t), \quad (2.11)$$

což usnadní výpočet.

# Kapitola 3

## Výsledky a diskuze

### 3.1 Výpočet difúzního koeficientu

Cílem je spočítat difúzní koeficient molekuly a jeho chybu. Difúzní koeficient pro jednotlivé časy  $D(\tau)$  počítáme pomocí vztahu (1.6). Pro velmi dlouhé časy by měla funkce  $D(\tau)$  konvergovat k hodnotě  $D_\infty$ , tedy

$$D_\infty = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\langle |\vec{r}(t + \tau) - \vec{r}(t)|^2 \rangle_t}{6\tau}. \quad (3.1)$$

Tento vztah zřejmě není možné přímo využít a je nutné použít aproximaci. Protože funkce  $D(t)$  konverguje pro dostatečně velké časy ke konečné hodnotě je možné proložit data konstantou metodou nejmenších čtverců. Principem metody nejmenších čtverců je najít minimum sumy

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - f(x_i; a_1 \dots a_M))^2}{\sigma_i^2}, \quad (3.2)$$

$N$  je počet dat,  $y_i$  jsou data, která chceme proložit funkcí  $f$ ,  $a_1 \dots a_M$  jsou hledané parametry,  $\sigma_i$  je chyba bodu  $y_i$ . Při prokládání konstantou je jediným hledaným parametrem konstantní funkce  $k$ , tedy hledáme  $k$  takové, že

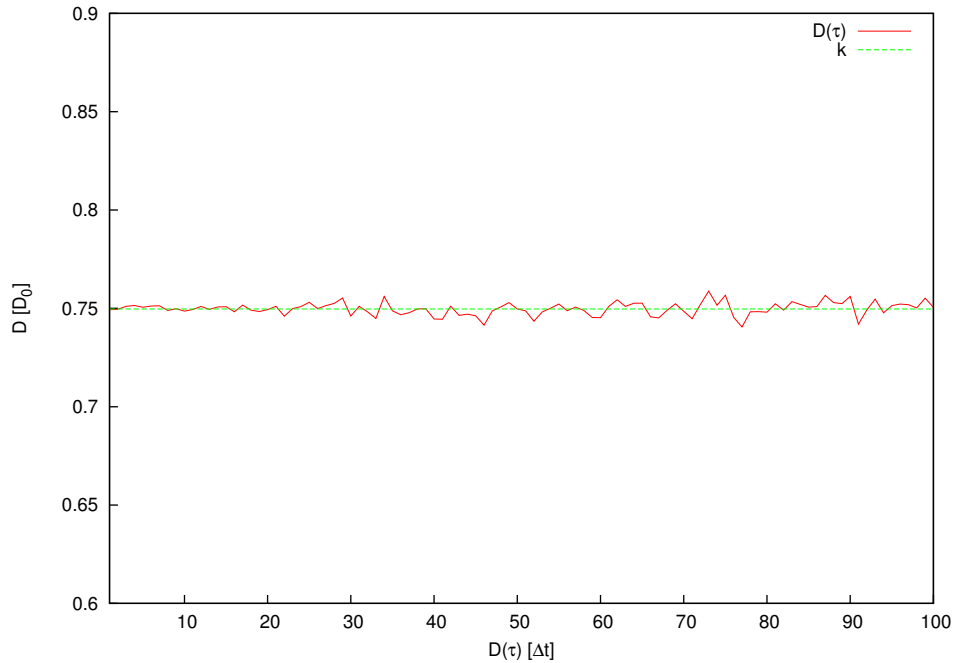
$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - k)^2}{\sigma_i^2} \quad (3.3)$$

je minimální. Suma (3.3) nabývá minimální hodnoty když je její derivace nulová:

$$(\chi^2)' = -2 \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2} (y_i - k) = 0, \quad (3.4)$$

$k$  je potom

$$k = \frac{\sum_i y_i}{\sum_i \frac{1}{\sigma_i^2}}. \quad (3.5)$$


 Obrázek 3.1: *Aproximace difúzního koeficientu.*

Pro výpočet  $D(\tau)$  je třeba odhadnout chyby  $D(t)$ . Jelikož střední hodnota

$$D(\tau) = \frac{\langle |\vec{r}(t + \tau) - \vec{r}(t)|^2 \rangle}{6\tau} = \frac{\frac{1}{N} \sum_{t=1}^N |\vec{r}(t + \tau) - \vec{r}(t)|^2}{6\tau} \quad (3.6)$$

se odhaduje jako průměr. Je možné za předpokladu nezávislosti jednotlivých členů sumy odhadnout chybu jako rozptyl průměru:

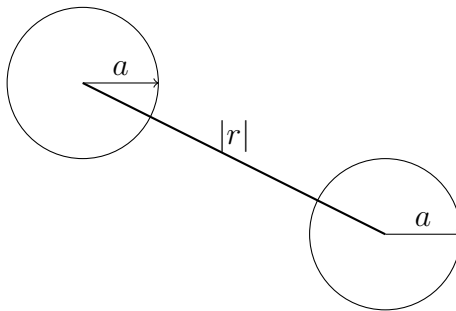
$$V(\bar{x}) = \frac{V(x)}{N}, \text{ kde } \bar{x} = \sum_{i=1}^N x_i \quad (3.7)$$

je průměr. Rozptyl je veličina udávající hustotu výskytu bodů  $x$  kolem své střední hodnoty, zde odhadované průměrem  $\bar{x}$ . Definujeme-li rozptyl náhodné veličiny  $x$  jako

$$\text{Var}(x) = \sum_{i=1}^N p_i (x_i - \bar{x})^2, \quad (3.8)$$

kde  $p_i$  je pravděpodobnost výskytu  $x_i$ , pak je možné  $\text{Var}(x)$  odhadnout jako průměr veličin  $\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2$ , tedy dobrým odhadem rozptylu je [11]:

$$s^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2, \quad (3.9)$$


 Obrázek 3.2: *Dimer*.

z tohoto vztahu a vztahu (3.7) plyne vztah pro odhad chyby  $\sigma$ :

$$\sigma(t) = \frac{\sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}}{N}. \quad (3.10)$$

Výsledná data by závislá být mohla, aby se tato závislost odstranila, rozdělí se data na dostatečně velké bloky, pak již nejsou závislá a pro odhad chyby lze použít rovnici (3.10).

## 3.2 Dimer

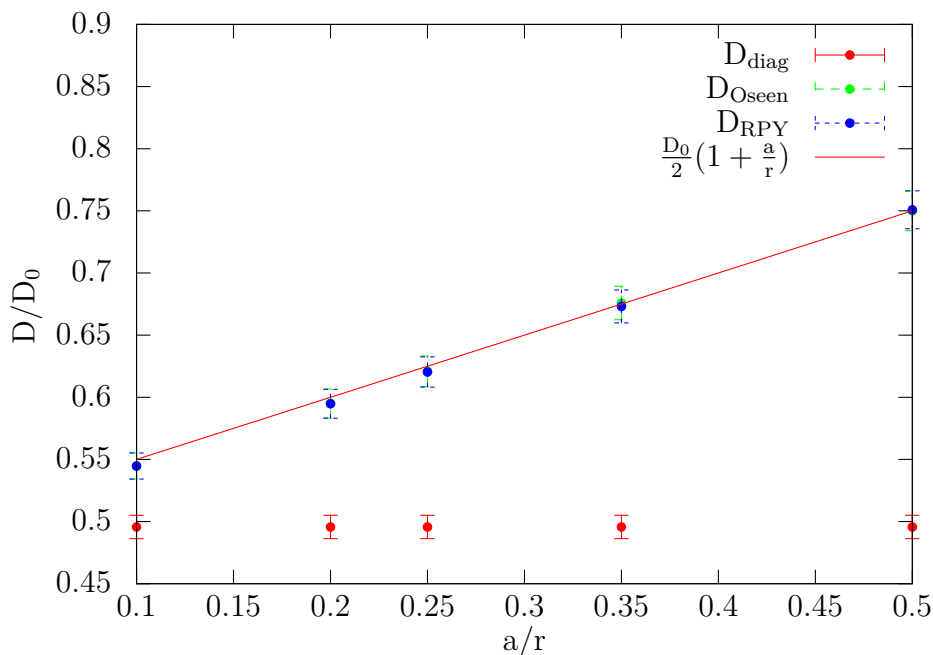
Je třeba ověřit zda-li simulace dává správné výsledky. Proto se programy nejdříve aplikují na tuhý dimer, jehož difúzní koeficient lze pomocí teorie spočítat analyticky. Použije se tuhý dimer složený ze dvou kuliček o poloměru  $a$ . Pro tuhý dimer je vzdálenost středů kuliček  $i$  a  $j$   $r_{ij}$  konstantní. Jejich difúze se spočítá použitím 3 různých aproximací hydrodynamických interakcí dimeru s rozpouštědlem. Hydrodynamické interakce jsou do simulace zahrnuty pomocí difúzního tensoru, který je závislý na poloze částic. Postupně se tensor hydrodynamických interakcí aproximuje jednoduše konstantním diagonálním tensorem pro případ bez hydrodynamických interakcí, Oseenovým tensorem definovaným vztahem (2.6) a Rotne-Prager-Yamakawovým tensorem definovaným vztahem (2.7). Pro dimer byly difúzní koeficienty spočítány analyticky [1] jako

$$D = \frac{D_0}{2}(1 + a/r) \quad (3.11)$$

pro Oseenův a Rotne-Prager-Yamakawův tensor a

$$D = \frac{D_0}{2} \quad (3.12)$$

pro diagonální tensor, kde  $D_0 = kT/(6\pi\eta a)$  je difúzní koeficient jedné izolované kuličky. Z toho je vidět, že zanedbáním hydrodynamických interakcí, tedy použitím konstantního diagonálního tensoru očekávám konstantní  $D$  pro různé poloměry kuliček, naopak zahrnutím do simulace hydrodynamických interakcí by měl relativní  $D$  růst lineárně s poloměrem kuličky.



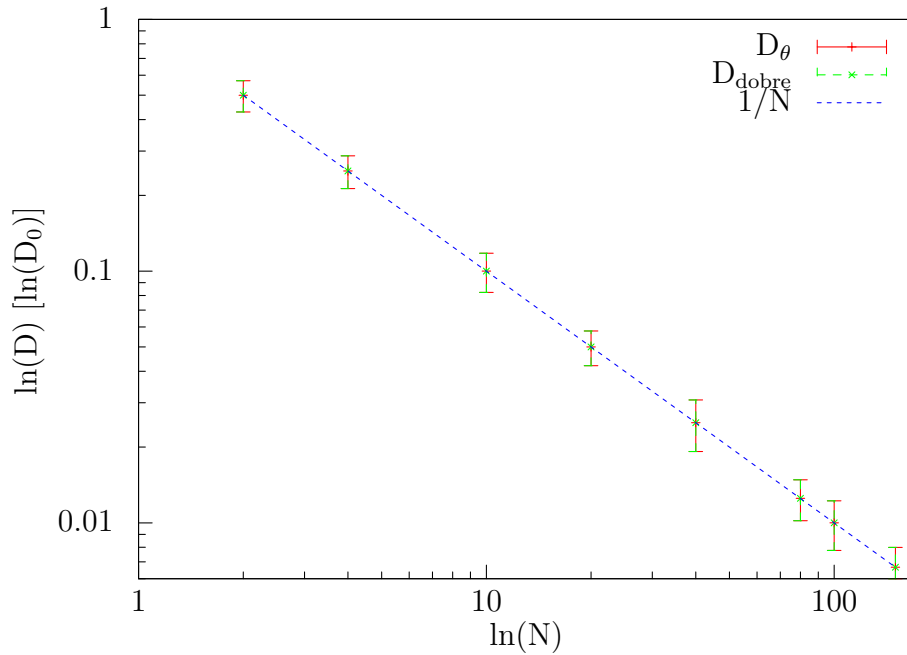
Obrázek 3.3: Výsledek pro dimer: Na grafu je znázorněná závislost difúzního koeficientu  $D$  na poloměru kuličky pro různé modely.

Pro zjištění závislosti hodnoty difúzního koeficientu na poloměru kuličky a na různých aproximacích hydrodynamických interakcí se provedly příslušné simulace pro různé poloměry a aproximace. Výstupem simulace jsou souřadnice  $\{x, y, z\}$  hmotného středu částice pro každý časový krok  $\Delta t$ , tedy trajektorie částice. Pro vyhodnocení trajektorie částice a získání difúzního koeficientu a jeho chyby byl napsán program, který nejdříve spočítá veličiny  $D(\tau)$  podle vztahu (3.6), jejich průměr a odhad chyby, podle vztahů (3.7) a (3.9). Následně se spočítá difúzní koeficient podle vztahu (3.5). Závislost difúzního koeficientu na poloměru částice byla pro každý tensor vynesena do grafu na obrázku (3.3) pomocí programu GNUPLOT [18].

Na obrázku (3.3) je vidět, že výsledky simulací pro dimer se zahrnutím hydrodynamických interakcí odpovídají analytickým výpočtům podle [1], pro diagonální tensor, tedy bez zahrnutí hydrodynamických interakcí je pak závislost difúzního koeficientu na poloměru částice podle očekávání konstantní.

### 3.3 Polymer

Difúzní koeficienty byly rovněž spočítány pro polymery. Jak pro lineární, tak i pro cyklické polymery a to nejdříve pro difúzi v  $\theta$ -rozpouštědle a pak v dobrém. Výsledky se srovnávají s Rouseovou a Zimmovou teoriemi. Rouseův model hydrodynamické interakce zanedbává, proto jej srovnáváme s výsledky pro diagonální difúzní tensor. Polymer je flexibilní a má



Obrázek 3.4: Srovnání difúzních koeficientů polymeru pohybujícího se se zanedbáním hydrodynamických interakcí s Rouseovým modelem reprezentovaným  $1/N$ .

mezi kuličkami párový potenciál

$$\phi(r) = \varepsilon k_B T \left( \frac{r_0 - r}{r_0} \right)^2, \quad (3.13)$$

kde  $\varepsilon$  je šířka potenciálu,  $r_0$  rovnovážná vzdálenost kuliček.

Jak již bylo uvedeno výše, difúzní koeficient je podle Rouseova modelu

$$D_R = \frac{k_B T}{\zeta_R}, \quad (3.14)$$

vnitřní jednotky programu, provádějícího simulace jsou voleny tak, že konstanty  $k_B T$  a  $\zeta$  jsou rovny jedné, proto se výsledky srovnávají s  $1/N$ , kde  $N$  je počet jednotek. Z obrázku (3.3) je patrné, že difúzní koeficienty spočítané pomocí diagonálního tensoru jsou ve shodě s Rouseovou teorií. Vezmou-li se v úvahu hydrodynamické interakce, je difúze polymeru simulována pomocí Rotne-Prager-Yamakawova tensoru a vhodnou teorií difúzi popisující je Zimmův model. Jak již bylo uvedeno výše (1.51), pro  $\theta$ -rozpouštědlo je

$$D \sim \frac{1}{N^{1/2}}. \quad (3.15)$$

pro dobré rozpouštědlo je to pak dle (1.54)

$$D \sim \frac{1}{N^\nu}, \quad (3.16)$$



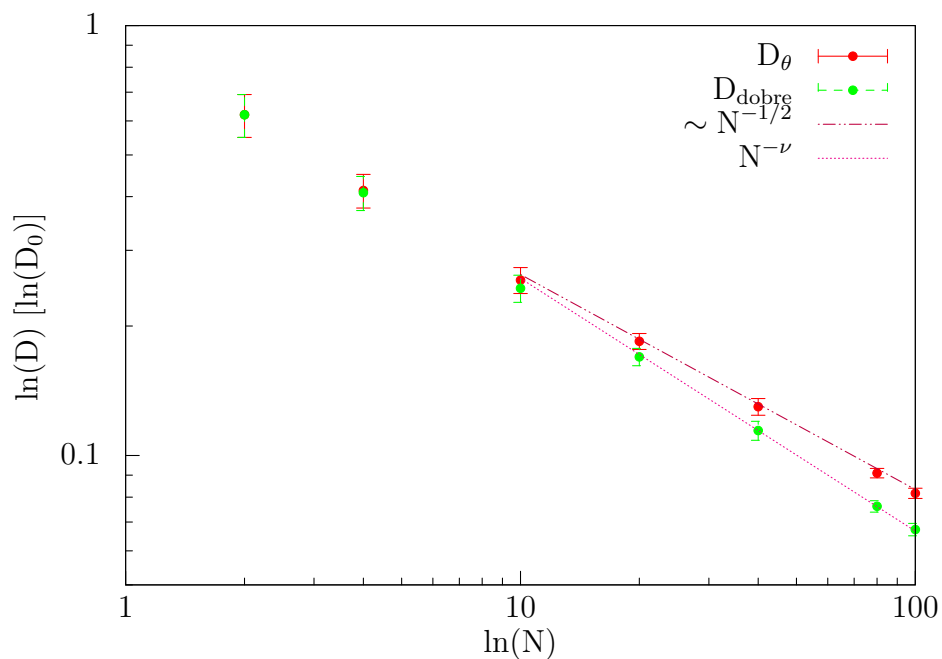
pro molekulu pohybující se ve 3D prostoru, kde  $\nu = 0,588$ . Obrázek (3.5) zobrazuje srovnání difúzních koeficientů vycházejících ze Zimmovy teorie s nasimulovanými hodnotami. Z obrázku je patrné, že výsledky simulací jsou v dobré shodě s teorií.

Podle předpokladu je difúze cyklického polymeru rychlejší než difúze lineárního, výsledky na obrázcích (3.3) a (3.7) tomu odpovídají. Pomocí tabulky (3.1) jsou znázorněny výsledky pro lineární a cyklický polymer a výpočet poměru  $D_c/D_l$ , který byl spočítán jako průměr, tedy jako  $(\sum_{i=1}^n x_i)/n$ , hodnot poměru  $D_c/D_l$ . Teoretický model předpovídá podle a (1.60) a (1.65) hodnotu poměru  $D_c/D_l = 1,178$  pro  $\theta$ -rozpouštědlo a  $D_c/D_l = 1,184$  pro dobré rozpouštědlo, z tabulky (3.1) je patrná jistá odchylka výsledků a teorie, to by mělo být způsobeno nepřesností simulace a mělo by se to zlepšit jejím prodloužením. Simulace je pomalá, její krok je  $O(n^3)$ , proto z časových důvodů nebylo možné její prodloužení. Rovněž teorie je pouze přibližná. Dále je z tabulky vidět předpovězený teorií rozdíl poměrů  $D_c/D_l$  mezi  $\theta$  dobrým rozpouštědly.

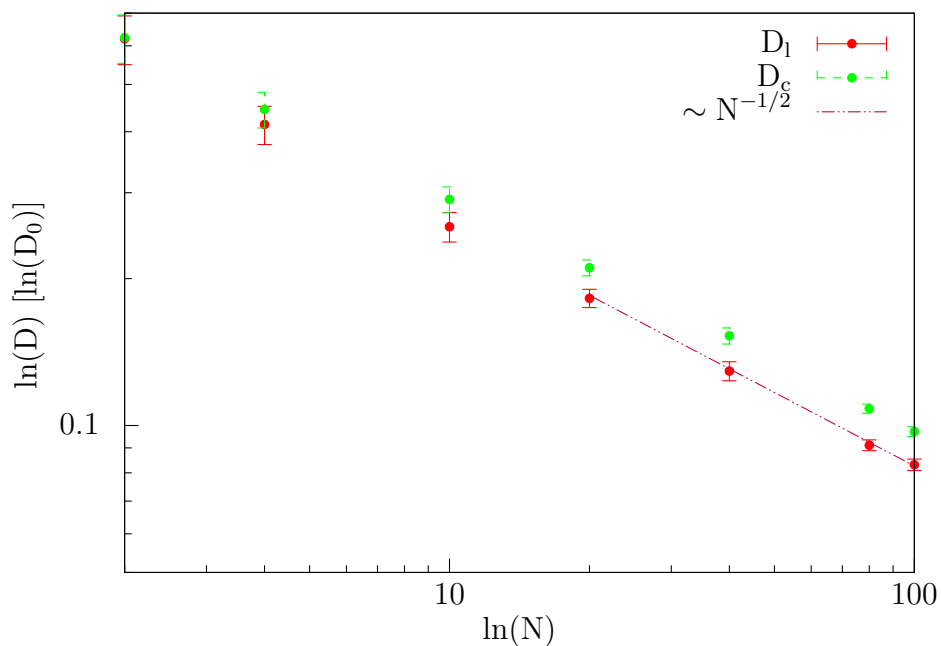
Na obrázku (3.8) jsou zobrazeny trajektorie lineárního polymeru v  $\theta$  a dobrém rozpouštědle a cyklického polymeru v  $\theta$ -rozpouštědle. Na obrázcích (3.9(a)) a (3.9(b)) jsou zobrazeny konformace cyklického a lineárního polymeru.

$N$	$\theta$ -rozpouštědlo			dobré rozpouštědlo		
	$D_l[D_0]$	$D_c[D_0]$	$D_c/D_l$	$D_l[D_0]$	$D_c[D_0]$	$D_c/D_l$
10	0,255	0,291	1,141	0,245	0,274	1,118
20	0,182	0,211	1,159	0,168	0,189	1,125
40	0,129	0,153	1,186	0,114	0,129	1,132
80	0,091	0,108	1,187	0,077	0,087	1,130
100	0,083	0,097	1,169	0,068	0,077	1,132
	$\sum_{i=1}^n D_i/n = 1,17$			$\sum_{i=1}^n D_i/n = 1,13$		

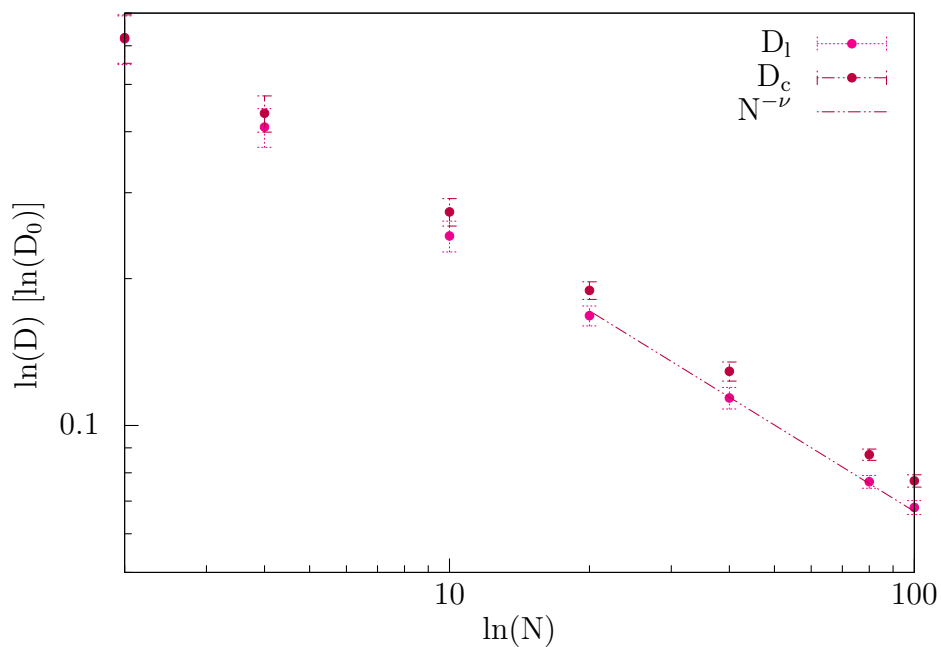
Tabulka 3.1: Poměry difúzních koeficientů lineárního a cyklického polymeru v  $\theta$  a dobrém rozpouštědle. V posledním řádku tabulky je znázorněn výpočet průměru poměru  $D_c/D_l$ . Pro jednotlivá  $N$  byly poměry  $D_c/D_l$  označeny  $D_i$ .



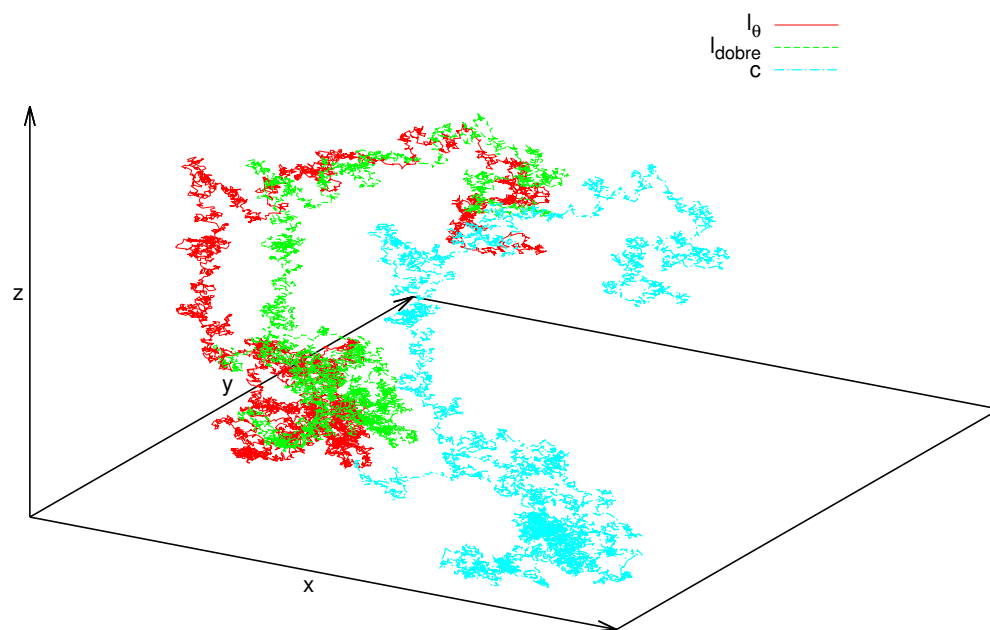
Obrázek 3.5: Difúze lineárního polymeru, zahrnou-li se hydrodynamické interakce. Výsledky jsou porovnávány s teoretickými hodnotami vycházejícími ze Zimmova modelu. Difúzní koeficienty pro difúzi  $\theta$ -rozpouštědla se srovnávají s křivkou  $D_Z = k \cdot 1/N^{1/2}$ , v dobrém rozpouštědla se difúzní koeficienty srovnávají s  $D_Z \sim 1/N^\nu$ .



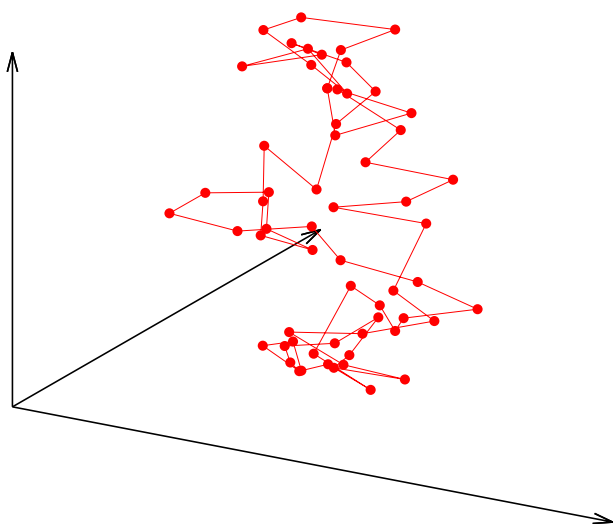
Obrázek 3.6: Difúze lineárního a cyklického polymeru v  $\theta$ -rozpouštědle. Difúzní koeficienty lineárního polymeru jsou srovnávány s teoretickými hodnotami vycházejícími ze Zimmova modelu  $D \sim 1/N^{1/2}$ .



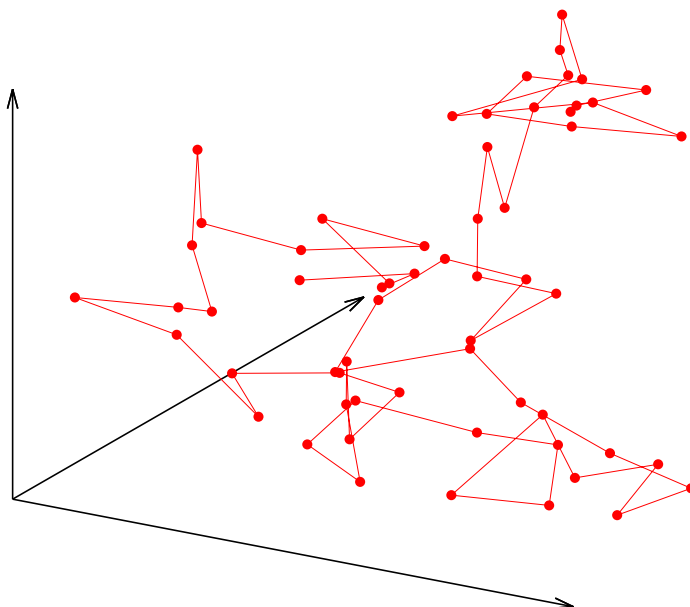
Obrázek 3.7: Difúzní koeficienty cyklického a lineárního polymeru v dobrém rozpouštědle.



Obrázek 3.8: Na obrázku jsou zobrazeny dráhy difúze polymerů o  $N = 60$ : lineárního polymerů v  $\theta$ -rozpouštědle, lineárního polymeru v dobrém rozpouštědle a cyklického polymeru.



(a) Na tomto obrázku je znázorněna konformace cyklického polymeru o  $N = 60$ .



(b) Na tomto obrázku je znázorněna konformace lineárního polymeru o  $N = 60$ .

# Závěr

V této práci byli spočítány difúzní koeficienty rigidního dimeru, lineárních a cyklických polymerů o různých stupních polymerizace v podmínkách  $\theta$ -rozpouštědla a dobrého rozpouštědla.

Výsledky pro dimer se srovnaly s výsledky získanými [1]. Difúzní koeficienty pro difúzi polymeru spočítané pomocí diagonálního tenzoru se porovnály s Rousovým modelem, který hydrodynamické interakce zanedbává. Zahrnou-li se hydrodynamické interakce do výpočtů, pak se uvažovala difúze v  $\theta$  a dobrém rozpouštědle. Spočítané difúzní koeficienty byly srovnány s analytickými hodnotami vycházejícími ze Zimmovy teorie. Dále byla simulována difúze cyklického polymeru, která byla porovnána s difúzí lineárního polymeru a jejich poměr s teoretickými výsledky Bensafi-Benmounova modelu.

Jelikož výsledky jsou v rámci statistické chyby ve shodě s teorií, mohl by se program dále využít ke studiu polymeru v podmínkách doposud nepopsaných teoretickými modely.

# Literatura

- [1] D. L. Ermak, J. A. McCammon, *J. Chem. Phys.*, Vol. 69, No. 4, 1978.
- [2] M. Rubinstein, R. H. Colby: *Polymer Physics*, Oxford University Press, 2004.
- [3] J. Pouchlý: *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*, Vydavatelství VŠCHT Praha, 2008.
- [4] A. Einstein: *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*, *Annalen der Physik* Vol. 17: 549–560, 1905.
- [5] B. W. Kernighan, D. M. Ritchie: *The C Programming Language*, Prentice Hall PTR, 1988.
- [6] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery: *Numerical Recipes in C*, Press Syndicate of the University of Cambridge, 2002.
- [7] M. Doi, S. F. Edwards: *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, 1986.
- [8] W. J. Moore: *Fyzikální chemie*, SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1979.
- [9] P. Langevin: *On the Theory of Brownian motion*, *C. R. Acad. Sci*, 146: 530–533, 1908.
- [10] W. T. Coffey, Yu. P. Kalmykov, J. T. Waldron: *The Langevin Equation*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005.
- [11] A. Papoulis: *Probability, Random Variables, and Stochastic Processes*, McGraw-Hill, Inc, 1991.
- [12] P.-G. de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, 1979.
- [13] H. Kopka, P. W. Daly: *Latex kompletní průvodce*, Santal, 2004.
- [14] P. K. Janert: *Gnuplot in action: Understanding Data with Graphs*, Manning Publications Co., 2009.
- [15] K. O. Burch: *Linux Shell Scripting with Bash*, Sams, 2004.

- [16] J. A. Semlyen: *Cyclic Polymers*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2000.
- [17] B. Li, N. Madras, A. D. Sokal: *Critical Exponents, Hyperscaling and Universal Amplitude Ratios for Two- and Three- Dimensional Self-Avoiding Walks*, J. Statist. Phys. Vol. 80, 661–754 1994.
- [18] [www.gnuplot.info](http://www.gnuplot.info)
- [19] [www.maplesoft.com](http://www.maplesoft.com)